

TITANIUM DIOXIDE PARTICLES

Publication number: JP11506155 (T)

Publication date: 1999-06-02

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:


- international: *A61K8/19; A61K8/00; A61K8/11; A61K8/25; A61K8/26; A61K8/27; A61K8/29; A61K8/36; A61K8/44; A61Q17/04; C01G23/00; C01G23/053; C08K9/02; C09C1/36; C09D7/12; A61K8/00; A61K8/11; A61K8/19; A61K8/30; A61Q17/04; C01G23/00; C08K9/00; C09C1/36; C09D7/12; (IPC1-7): C09C1/36; A61K7/00; A61K7/42; C01G23/00*


- European: *A61K8/11F; A61K8/29; A61Q17/04; C01G23/053; C08K9/02; C09C1/36D; C09C1/36D6B; C09D7/12D2B; Y01N6/00*


Application number: JP19970529047T 19970212


Priority number(s): WO1997FR00266 19970212; FR19960001850 19960215


Also published as:

 JP3091496 (B2)

 WO9730130 (A1)

 RU2162443 (C2)

 IL125779 (A)

 FR2744914 (A1)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 11506155 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 9730130 (A1)**

Anatase titanium dioxide particles no larger than 100 nm and coated with a layer of a metal oxide, hydroxide or oxohydroxide, said particles having a BET specific surface area of at least 70 m²/g and a density of around 2.2. A method for preparing said particles, and the use thereof as an anti-UV agent, in particular for preparing formulations for cosmetics, varnishes, paints and plastics, are also disclosed.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-506155

(43) 公表日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 9 C 1/36		C 0 9 C 1/36	
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	B
	7/42	7/42	
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	C

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願平9-529047
 (86) (22) 出願日 平成9年(1997) 2月12日
 (85) 翻訳文提出日 平成10年(1998) 8月17日
 (86) 国際出願番号 P C T / F R 9 7 / 0 0 2 6 6
 (87) 国際公開番号 W O 9 7 / 3 0 1 3 0
 (87) 国際公開日 平成9年(1997) 8月21日
 (31) 優先権主張番号 9 6 / 0 1 8 5 0
 (32) 優先日 1996年2月15日
 (33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 ロディア シミ
 フランス国 エフ92408 クールブボワ
 セデックス, ケ ポール ドウーメ, 25
 (72) 発明者 ショパン, ティエリ
 フランス国 エフ95320 サン ルー ラ
 フォレ, リュ ディドロ, 6
 (72) 発明者 デュブユイ, ドミニク
 フランス国 エフ95170 ドゥイユ ラ
 パール, リュ ガリエニ, 60, アバルトマ
 ン 40
 (74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタン粒子

(57) 【要約】

多くとも100nmの粒度を持つアナターゼ型二酸化チタン粒子であって、該粒子が少なくとも1種の金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物の層で少なくとも部分的に被覆されており且つ少なくとも70m²/gのBET比表面積及び2.2程度の相対密度を示すことを特徴とするアナターゼ型二酸化チタン粒子。該粒子の製造法、その紫外線防止剤としての使用、特に化粧品、塗料及びプラスチックのための処方物の製造のための紫外線防止剤としての使用も開示する。

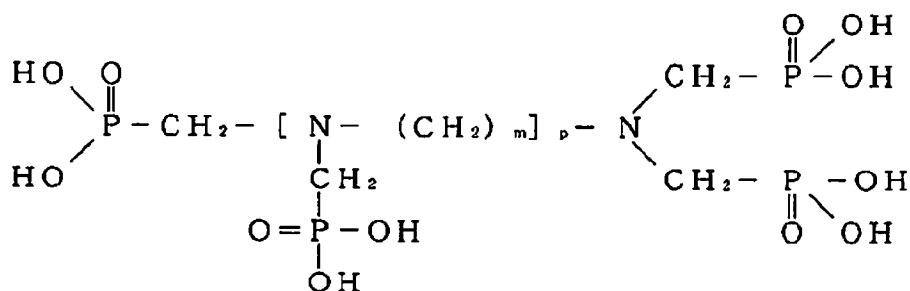
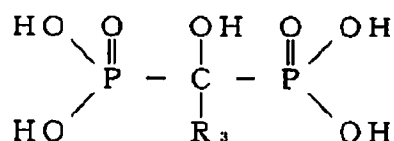
【特許請求の範囲】

1. 多くとも100 nmの粒度を持つアナターゼ型二酸化チタン粒子であって、これらの粒子が少なくとも1種の金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物の層で少なくとも部分的に被覆されていること及びこれらの粒子が少なくとも70 m²/gのBET比表面積及び2.2程度の相対密度を示すことを特徴とする、アナターゼ型二酸化チタン粒子。
2. 金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物対二酸化チタンの重量比が多くとも60重量%であることを特徴とする、請求項1に記載の粒子。
3. シリカの層及び（又は）単一の若しくは混合体の酸化、水酸化若しくはオキシ水酸化アルミニウムの層で少なくとも部分的に被覆されていることを特徴とする、請求項1又は2に記載の粒子。
4. 二酸化チタンに関して重量で15%のSiO₂及び5%のAl₂O₃の含有量でシリカ及び酸化、水酸化若しくはオキシ水酸化アルミニウムの層で被覆されていることを特徴とする、請求項2に記載の粒子。
5. 分散体として提供されることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の粒子。
6. 液層中の粒子の分散指数が多くとも0.5であることを特徴とする、請求項5に記載の粒子。
7. 分散体の液層が水性であることを特徴とする、請求項5又は6記載の粒子。
8. 分散体が多くとも3 mジーメンズの導電率を示すことを特徴とする、請求項7に記載の粒子。
9. 分散体の固形分が少なくとも35重量%であること及び該分散体の粘度が多くとも1000 mPa・sであることを特徴とする、請求項5～7のいずれかに記載の粒子。
10. 凝集され、粉末として提供されることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の粒子。
11. 少なくとも200 m²/gのBET比表面積及び2.5程度の相対密度

12. 少なくとも1種のチタン化合物Aを、

- ・カルボキシル基と少なくとも2個のヒドロキシル及び（又は）アミン基が
- ・或いは少なくとも2個のカルボキシル基と少なくとも1個のヒドロキシル及

を示す酸、

$$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P} \\ \diagup \quad \text{HO} \end{array} - \begin{array}{c} \text{R}_2 \\ | \\ (\text{C})_n \\ | \\ \text{R}_1 \end{array} - \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\ \parallel \quad / \\ \text{P} \\ \backslash \quad \text{OH} \end{array}$$


の有機の燐の酸、

(iv) 上記の酸の塩

から選択される少なくとも1種の化合物Bの存在下に並びに多くとも5 nmの粒度を示すアナターゼ型二酸化チタン種結晶の存在下に及び0.01～3%の種結晶中に存在する(TiO₂で表して)／加水分解媒体中に種結晶の導入前に存在するチタン(TiO₂で表して)重量比で加水分解することによって得られる二酸化チタン粒子の表面に、少なくとも1種の金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物を沈殿させることを特徴とする、請求項11に記載の製造法。

13. チタン化合物Aがオキシ塩化チタンであることを特徴とする、請求項12に記載の製造法。

14. 化合物Bがくえん酸であることを特徴とする、請求項12又は13記載の製造法。

15. 請求項1～9のいずれかに記載の粒子からなる紫外線防止剤。

16. 化粧品、塗料処方物及びプラスチック用の請求項15に記載の紫外線防止剤。

17. 紫外線防止性化粧品組成物であって、請求項1～10のいずれかに記載の二酸化チタン粒子を、該組成物中の二酸化チタンの含有量が少なくとも1%、好ましくは多くとも25重量%であるような量で含むことを特徴とする、紫外線防止性化粧品組成物。

【発明の詳細な説明】

二酸化チタン粒子

本発明は、特に化粧品処方物に使用することができる紫外線防止（a n t i - U V）性を示す新規なアナターゼ型二酸化チタン粒子に関する。

多くの用途で、特に化粧品、塗料、プラスチックなどで紫外線防止剤として二酸化チタンを使用することは既知である。

これらの用途では、二酸化チタンは、一般に、水性又は有機相中の分散体として100nm以下の粒度の粒子として提供される。

これらの二酸化チタン粒子の分散体の使用から生じる問題点は、このものがしばしば不安定であるという事実から発生する。それらの安定性を制御するために、それらに分散剤、一般に有機重合体を添加することが知られている。

しかし、これらの分散剤の添加は、かなりの不都合を伴う解決策である。何故ならば、二酸化チタン分散体が化粧品、塗料又はプラスチック処方物を調製するために他の物質と混合されたときに、この分散剤が用途に適合しない挙動（安定性、凝集、毒性など）又は処方物のその他の成分と適合しない挙動を示すことがあり得るためである。

従って、これらの用途においては、分散剤を添加せずとも安定である利用可能な二酸化チタン粒子の分散体を得ることができることが必要であると思われる。

従って、本発明の目的の一つは、安定であり且つ分散剤を含有しない二酸化チタン粒子の分散体を提供することである。

この目的で、本発明は、多くとも100nmの粒度を持つアナターゼ型二酸化チタン粒子であって、該粒子が少なくとも1種の金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物の層で少なくとも部分的に被覆されており且つ少なくとも70m²/gのBET比表面積及び2.2程度の相対密度を示すアナターゼ型二酸化チタン粒子に関する。

また、本発明は、これらの粒子を製造するにあたり、少なくとも200m²/gのBET比表面積及び2.5程度の相対密度を示す多くとも100nmの粒度

を持つアナターゼ型二酸化チタン粒子の表面に少なくとも1種の金属酸化物、水

酸化物又はオキシ水酸化物を沈殿させることからなる、アナターゼ型二酸化チタン粒子の製造法に関する。

最後に、本発明は、これらの粒子を化粧品、ペイント又はワニス処方物及びプラスチックに紫外線防止剤として使用すること、特に、本発明の粒子を含む紫外線防止性化粧品組成物であって、該組成物中の二酸化チタンの含有量が少なくとも1重量%、好ましくは多くとも25重量%であるような量で含むものに関する。

本発明に従う粒子の分散体は、分散剤を添加しなくとも広いpH範囲で安定であるという利点を示す。

また、それらは高い固形分を示すと共に安定であり且つ低い粘度、特に1000 mPa・s以下の粘度を示すことができる。

さらに、これらの分散体は、処方物、例えば化粧品処方物の成分と混合したときでさえも、同じ分散指数を保持することが観察された。

本発明のその他の特徴、詳細及び利点は、以下の説明及び実施例を読めば一層明らかとなる。

まず、本発明は、多くとも100 nmの粒度を持つアナターゼ型二酸化チタン粒子であって、該粒子が少なくとも1種の金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物の層で少なくとも部分的に被覆されており且つ少なくとも70 m²/gのBET比表面積及び2.2程度の相対密度を示すアナターゼ型二酸化チタン粒子に関する。

本発明に従う粒子は、主としてアナターゼ型の結晶構造の二酸化チタンに基づいている。“主として”とは、被覆の二酸化チタン粒子中のアナターゼの量が質量で50%よりも多いことを意味する。好ましくは、被覆の粒子は80%よりも多いアナターゼ量を示す。結晶化度及び結晶相の性状はX線回折により測定される。

これらの粒子の平均直径は、多くとも100 nm、好ましくは少なくとも25 nm、さらに好ましくは50～70 nmである。この直径は透過型電子顕微鏡(TEM)により測定される。

本発明に従う粒子は、少なくとも $70\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $100\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を示す。

BET比表面積は、定期刊行物“The Journal of the American Chemical Society”, 60, 309 (1938)に記載されたブルナウエル-エメット-テラー法から引用されたASTM標準D 3663-78に従う窒素吸着法により決定される比表面積を意味するものと理解されたい。本発明に従う粒子の比表面積を測定するためには、それらが分散体の形態で提供されるときは、分散体から液層を除去し、次いで粒子を真空中に 150°C の温度で少なくとも4時間乾燥することからなる測定プロトコールに従うことが必須である。

また、本発明に従う粒子は、2.2程度の相対密度を示す。“程度の”とは、相対密度が 2.2 ± 0.2 の相対密度であることを意味するものと理解されたい。このような相対密度の値は、3.8であるアナターゼ型二酸化チタンの一般に知られた相対密度に比べて低い。この相対密度は比重瓶法により測定される。

本発明に従う粒子は、少なくとも1種の金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物を基材とした無機層により少なくとも部分的に被覆される。これらの金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物は、特に SiO_2 、 ZrO_2 、或いはアルミニウム、亜鉛、チタン又は錫の酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物から単独で或いは混合体として選択することができる。混合体とは、上記の元素の少なくとも2種に基づく金属化合物（例えばアルミノ珪酸塩など）を意味するものと理解されたい。

一般に、金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物対二酸化チタンの重量比は重量で多くとも60%である。この比は、粒子が意図される用途に依存する。好ましくは、粒子が化粧品用途に使用されるときは、この比は多くとも25%、好ましくは多くとも20%である。

金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物の量は、分散された粒子についてX線蛍光法により測定される。

本発明の好ましい形態によれば、粒子は、シリカ及び（又は）酸化、水酸化若しくはオキシ水酸化アルミニウムにより単独で又は混合体として少なくとも部分

的に被覆される。

好ましい別の形態によれば、粒子は、二酸化チタンに関して重量で30%の SiO_2 及び15%の Al_2O_3 の含有量のシリカ及び水酸化若しくはオキシ水酸化アルミニウムの層により被覆される。

さらに一層好ましい別の形態によれば、二酸化チタンに関して重量で15%の SiO_2 及び5%の Al_2O_3 の含有量のシリカ及び水酸化若しくはオキシ水酸化アルミニウムの層により被覆された粒子が特に有益である。

本発明の好ましい形態によれば、粒子は分散体として提供される。

この分散体は、一般に、多くとも3mジーメンズの導電率を示す。

この分散体は、10～60重量%、好ましくは少なくとも35重量%、さらに好ましくは少なくとも40重量%の懸濁固体割合（固形分）を示すことができる。

少なくとも35%の固形分を示す本発明に従う粒子の分散体は、非常にわずかに粘性であるにすぎないという利点を有する。しかして、この粘度は一般に多くとも1000mPa・sである。

この分散体は、一般に液層中で多くとも0.5の粒子の分散指数を示す。

分散指数は、次式：

$$I = \frac{\Phi_{84} - \Phi_{16}}{2\Phi_{50}}$$

（ここで、

Φ_{84} は粒子の84%が Φ_{84} 未満の直径を有するような粒子の直径であり、

Φ_{16} は粒子の16%が Φ_{16} 未満の直径を有するような粒子の直径であり、

Φ_{50} は粒子の平均直径である）

によって決定される。

分散指数の決定に使用するための直径は、ブルックヘブン型XDC装置を使用してX線によりモニターする分散体粒子の遠心沈降により測定される。

このような指数は粒子の良好な分散性を反映する。水性分散体の場合には、この指数は、5.5～10の範囲内にあり得る広いpH範囲で得られる。分散体は安定であり、従ってそれらは分散剤の不存在にもかかわらず長時間にわたってこ

の指数値を保持する。

また、本発明に従う粒子は凝集でき、粉末として提供することができる。凝集体の粒度は、TEMにより測定して1～40 μ mであり得る。

有機処理の後、この粉末は、水又は有機媒体への良好な再分散性を示すことができる。この有機処理は、例えば、ステアリン酸のような脂肪酸又は脂肪酸の金属塩の存在下に噴霧化することにより又はトリアルコキシシランをグラフト化することなどによって行うことができる。

また、本発明は、これらの粒子を製造するにあたり、少なくとも200m²/gのBET比表面積及び2.5程度の相対密度を示す多くとも100nmの粒度を持つアナターゼ型二酸化チタン粒子の表面に少なくとも1種の金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物を沈殿させることからなる、アナターゼ型二酸化チタン粒子の製造法に関する。

この沈殿は、

- ・上で規定した特性を示す二酸化チタン粒子の分散体に金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物の先駆物質を一般に塩水溶液として導入し、次いで
 - ・pHを加減して二酸化チタン粒子上にこれらの酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物を沈殿させる
- ことによって行うことができる。

この沈殿は、一般に少なくとも50℃の温度で行われる。

シリカ及び水酸化又はオキシ水酸化アルミニウムの沈殿の場合には、沈殿は、酸性又は塩基性のpHで行うことができる。pHは、硫酸のような酸の添加によって或いはアルカリ性の珪素化合物及び酸性のアルミニウム化合物の同時及び（又は）交互の導入によって制御される。この場合に、pHは好ましくは8～10である。

シリカは、珪酸アルカリのような珪素の塩から沈殿させることができる。

水酸化又はオキシ水酸化アルミニウムは、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、塩基性塩化アルミニウム又は水酸化アルミニウムジアセテートのようなアルミニウム塩から沈殿させることができる。

沈殿させた後に、上記の処理に従って得られた粒子を回収し洗浄してからそれ

を再分散することが可能である。この工程は、遠心分離し、洗浄することによって或いは好ましくは限外ろ過による洗浄によって行うことができる。水性洗浄液のpHは、有利には5.5程度である。次いで、粒子は、二酸化チタン粒子の分散体を得るように別の液状媒体に再分散される。この液状媒体は、酸性又は塩基性であってよい。好ましくはこれは8~9程度のpHを示す塩基性溶液である。

本発明に従う粒子の粉末を得るためには、上記の方法から得られた分散体を一般に110℃以下の温度で乾燥される。

出発物質のアナターゼ型二酸化チタン粒子は、多くとも100nmの粒度、少なくとも200m²/gのBET比表面積及び2.5程度の相対密度を示さなければならない。

出発物質の粒子は、上で規定したように、主としてアナターゼ型の結晶構造の二酸化チタンを主体としている。

これらの粒子の平均直径は、多くとも100nm、好ましくは少なくとも25nm、さらに好ましくは50~70nmである。この直径は、透過型電子顕微鏡(TEM)により測定される。

出発物質の粒子は、少なくとも200m²/g、好ましくは250m²/gのBET比表面積を示す。

このBET比表面積は、上記した方法と同じ方法で測定される。

また、出発物質の粒子は、2.5程度の相対密度を示す。ここで、“程度の”とは、相対密度が2.5±0.2であることを意味するものと理解されたい。この相対密度は、次式：

$$\text{相対密度} = \frac{1}{(1/\rho) + V_i}$$

(ここで、

- ・ ρ はアナターゼの相対密度、即ち3.8であり、
- ・ V_i は粒子内細孔に起因する容積である。これはBJH法により測定される。

BJH法により測定される容積は、“Techniques de l'Ingénieur”の第3645-1~3645-13頁における論文“多孔質又は分割された固体の組織”に記載されたバレット-ジョイナー-ヘレンダ法から測定

され

る容積を意味するものと理解されたい。)

により示される。

本発明に従う粒子の粒子内細孔に起因する容積を測定するためには、それらが分散体として提供されるときは、分散体から液相を除去し、次いで粒子を真空中に150℃の温度で少なくとも4時間乾燥することかなる測定プロトコールに従うことが必須である。

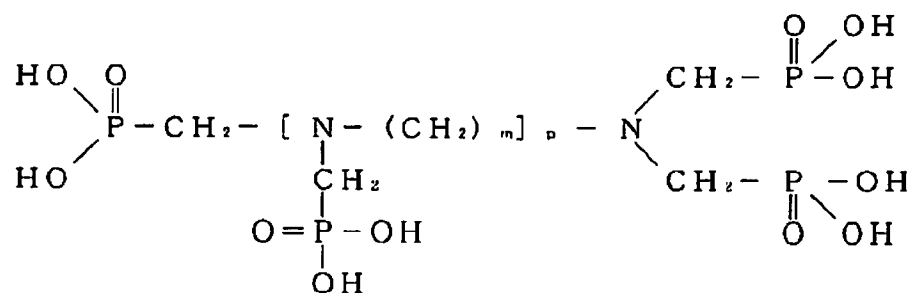
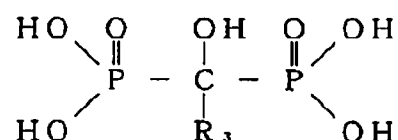
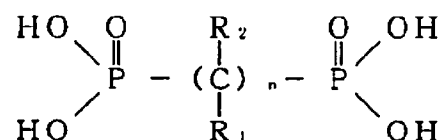
このような粒子は、少なくとも1種のチタン化合物Aを、

(i)次のいずれか：

- ・カルボキシル基と少なくとも2個のヒドロキシル及び(又は)アミン基か
- ・或いは少なくとも2個のカルボキシル基と少なくとも1個のヒドロキシル及び(又は)アミン基

を示す酸、

(ii)次式



(ここで、n及びmは1～6の整数であり、pは0～5の整数であり、またR₁、R₂及びR₃は同一であっても異なってもよくヒドロキシル、アミノ、アラ

ルキル、アリール若しくはアルキル基又は水素を表す)

の有機の燐の酸、

(iii)酸性媒体中で硫酸イオンを放出できる化合物、

(iv)上記の酸の塩

から選択される少なくとも1種の化合物Bの存在下に並びに多くとも8 nmの粒度を示すアナターゼ型二酸化チタン種結晶の存在下に及び0.01~3%の種結晶中に存在するチタン(TiO_2 で表して)／加水分解媒体に種結晶を導入する前に存在するチタン(TiO_2 で表して)の重量比で、加水分解することによって得ることができる。

加水分解しようとする出発物質の溶液は、好ましくは完全に水性である。随意であるが、使用したチタン化合物A及び化合物Bが混合物中で実質的に可溶性であるという条件で、その他の溶媒、例えばアルコールを添加することが可能である。

チタン化合物Aに関しては、一般に、チタンのハロゲン化物、オキシハロゲン化物又はアルコキシド、硫酸塩、特に合成の硫酸塩から選択される化合物が使用される。

合成の硫酸塩とは、非常に純粋な塩化チタン溶液からイオン交換によって又は硫酸とチタンアルコキシとの反応によって製造される硫酸チタニル溶液を意味するものと理解されたい。

この製造は、好ましくはハロゲン化チタン又はオキシハロゲン化チタン型のチタン化合物について行われる。本発明で特に使用されるハロゲン化又はオキシハロゲン化チタンは、弗化、塩化、臭化及び沃化チタン並びにオキシ弗化、オキシ塩化、オキシ臭化及びオキシ沃化チタンである。

特に好ましい態様によれば、チタン化合物はオキシ塩化チタン $TiOCl_2$ である。

加水分解されるべき溶液中に存在するチタン化合物Aの量は、臨界的ではない。

初期の溶液は、さらに上で定義したような少なくとも1種の化合物Bを含有する。本発明の範囲に入る化合物Bの限定的ではない例として、特に下記のものが

挙げられる。

- ・ヒドロキシポリカルボン酸、特にヒドロキシジ-又はヒドロキシトリカルボン酸、例えばクエン酸、マレイン酸及び酒石酸、
- ・(ポリヒドロキシ)モノカルボン酸、例えばグルコヘプトン酸及びグルコン酸、
- ・ポリ(ヒドロキシカルボン酸)、例えば酒石酸、
- ・ジカルボキシルモノ酸、例えばアスパラギン酸、アスパラギン及びグルタミン酸並びにそれらの相当するアミド、
- ・ヒドロキシル化又は非ヒドロキシル化モノカルボキシルモノ酸、例えばリジン、セリン及びトレオニン、
- ・アミノトリ(メチレンホスホネート)、エチンジアミノテトラ(メチレンホスホネート)、トリエチレンテトラアミノヘキサ(メチレンホスホネート)、テトラエチレンペンタアミノヘプタ(メチレンホスホネート)又はペンタエチレンヘキサアミノ(メチレンホスホネート)、
- ・メチレンジホスホネート、1, 1'-エチレンジホスホネート、1, 2-エチレンジホスホネート、1, 1'-プロピレンジホスホネート、1, 3-プロピレンジホスホネート、1, 6-ヘキサメチレンジホスホネート、2, 4-ジヒドロキシペンタメチレン-2, 4-ジホスホネート、2, 5-ジヒドロキシヘキサメチレン-2, 5-ジホスホネート、2, 3-ジヒドロキシブチレン-2, 3-ジホスホネート、1-ヒドロキシベンジル-1, 1'-ジホスホネート、1-アミノエチレン-1, 1'-ジホスホネート、ヒドロキシメチレンジホスホネート、1-ヒドロキシエチレン-1, 1'-ジホスホネート、1-ヒドロキシプロピレン-1, 1'-ジホスホネート、1-ヒドロキシブチレン-1, 1'-ジホスホネート又は1-ヒドロキシヘキサメチレン-1, 1'-ジホスホネート。

既に示したように、化合物Bとして、上記した酸の塩類の全てを使用することも可能である。特に、これらの塩類は、アルカリ金属塩、時にナトリウム塩或いはアンモニウム塩である。

また、これらの化合物は、硫酸及び硫酸アンモニウム又はカリウムなどから選択することができる。

上で定義した化合物Bは、好ましくは、脂肪族型の炭化水素含有化合物である。この場合に、主炭化水素含有鎖の長さは、15個の炭素原子、さらに好ましくは10個の炭素原子を超えない。好ましい化合物Bはくえん酸である。

化合物Bの量は臨界的ではない。チタン化合物Aのモル濃度に関する化合物Bのモル濃度は、一般に0.2～10%、好ましくは1～5%である。

最後に、出発物質の溶液は、特定の方法で使用される二酸化チタン単結晶を含む。

しかして、本発明で使用される二酸化チタン種結晶は、まず、X線回折により測定して、8nm以下の粒度を示す。好ましくは、3～5nmの粒度を示す二酸化チタン種結晶が使用される。

次に、単結晶中に存在する二酸化チタン対種結晶の導入前に加水分解媒体中に存在する（即ちチタン化合物Aに起因する）チタン（ TiO_2 で表して）の重量比は0.01～3%である。この比は好ましくは0.05～1.5%であり得る。種結晶に関するこれらの二つの条件（粒度及び重量比）を上記したような方法と組み合わせると、種結晶の量が粒度と関連するので、二酸化チタン粒子の最終粒度を正確に制御することが可能となる。従って、粒度が25～100nmの範囲の粒子を得ることが可能である。

アナターゼ型で二酸化チタンの沈殿を誘発させるようにアナターゼ型の二酸化チタン種結晶が使用される。一般に、これらの種結晶は、非常に小さい粒度のために、結晶化が不十分なアナターゼとして存在する。種結晶は、一般に、二酸化チタンからなる水性懸濁液の形態で提供される。これらは、一般に、チタン塩を塩基による中和法により既知の態様で得ることができる。

次の工程は、この出発物質の溶液を当業者に既知の任意の手段、一般的には加熱により加水分解することからなる。後者の場合には、加水分解は、好ましくは、70℃以上の温度で行うことができる。また、まず媒体の沸騰温度よりも低い温度で操作し、告いで加水分解媒体のレベルを沸騰温度に保持することが可能である。

加水分解が行われたならば、得られた二酸化チタン粒子は、沈殿した固体を母液と分離することによって回収され、次いで二酸化チタン分散体を得るように液

状媒体に再分散される。この液状媒体は酸性でも塩基性であってもよい。それは好ましくは塩基性溶液、例えば水酸化ナトリウム水溶液である。金属酸化物、水酸化物又はオキシ水酸化物の沈殿工程が行われるのはこの分散体からである。

特定の別の形態によれば、加水分解に従って得られた粒子の回収後であってそれらを再分散させる前に、これらの粒子は中和され、少なくとも1回の洗浄操作に付される。粒子は、例えば加水分解から生じる溶液を遠心分離することにより回収される。それらは次いで塩基、例えば水酸化ナトリウム又はアンモニア溶液により中和され、次いで水溶液に再分散させることにより洗浄され、最後に粒子が水性洗浄相から分離される。随意であるが同じタイプのその他の洗浄操作を1回以上行った後、粒子は酸性又は塩基性溶液に再分散される。

これらの粒子は、一般に、化粧品用途に適合できる高い純度を示す。

最後に、本発明は、上記した粒子を紫外線防止剤として使用することに関する。それらは特に化粧品、ワニス又はペイント処方物並びにプラスチックにおける紫外線防止剤として使用することができる。

これらの二酸化チタンの分散体又は粉末は、化粧品処方物に導入されると、少なくとも20のSPF数（日光防護係数）を得るのを可能にさせる。

さらに、得られた処方物は、光安定性である。即ち、それらは実施例に記載する試験に従ってUVに暴露した後にブルーイング（青やけ）を示さない。

それらは特に貯蔵安定性であって、二酸化チタン粒子は処方物中でその分散指数をそのまま留めることを観察することができる。

さらに、本発明は、化粧品処方物であってその中の二酸化チタン含有量が少なくとも1重量%、好ましくは多くとも25重量%、さらに好ましくは2~10重量%であるような量で上記の粒子を含む紫外線防止性化粧品組成物に関する。

化粧品には種々の粒度を示す粒子を導入することが可能である。

本発明の主題をなす組成物は、多くのタイプの製品として、例えばゲル、ローション、オイル又はクリーム型の日光防護用製品、より一般的にはメーキャップ製品、自己日焼け材、ケア製品、毛髪用製品、リップ用トータルフィルター及び同じタイプの多くの他の組成物として処方することができる。

用語“化粧品組成物又は処方物”とは、全ての化粧品又は調合品、例えば、化

粧

品指針として既知の1976年7月27日のヨーロッパ指針No. 46/768/EECの付録I（化粧品のカテゴリーによる例示リスト）に記載のようなものを意味するものと理解されたい。

本発明の主題をなす化粧品組成物は、組成物のその他の成分のための希釈剤、分散剤又は支持体として作用し且つ組成物が皮膚又は毛髪に拡散されたときにその分配を可能にさせるビヒクル又は数種のビヒクルの混合物を含むことができる。

水以外のビヒクルは、液状又は固体状の軟化剤、溶剤、保湿剤、増粘剤又は粉末であってよい。下記のタイプのビヒクルを例えば単独で又は混合物として使用することができる。

・緩和剤、例えばステアリルアルコール、グリセリルモノリシノレエート、オレイルアルコール、セチルアルコール、イソステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸、パルミチン酸イソブチル、ステアリン酸イソセチル、ラウリン酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、オレイン酸デシル、オクタデカン-2-オール、イソセチルアルコール、エイコサニルアルコール、ベヘニルアルコール、パルミチン酸セチル、ジメチルポリシロキサンのようなシリコンオイル、セバシン酸ジ-n-ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ポリエチレングリコール、ラノリン、カカオバター、綿実油、オリーブ油、パーム油、菜種油、大豆油、サンフラワー油、アボガド油、アーモンド油、ゴマ油、ココナッツ油、落花生油、ひまし油、鉱油、ミリスチン酸ブチル、イソステアリン酸、パルミチン酸、リノール酸イソプロピル、乳酸ラウリル、オレイン酸デシル、又はミリスチン酸ミリスチル。

・発射剤、例えばプロパン、ブタン、イソブタン、ジメチルエーテル、二酸化炭素又は二酸化窒素。

・溶剤、例えばエタノール、塩化メチレン、イソプロパノール、アセトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジメチルスルホキシド、ジメチル

ホルムアミド又はテトラヒドロフラン。

・粉末、例えばチョーク、タルク、カオリン、でんぷん、ガム、コロイドシリカ

、ポリ（アクリル酸ナトリウム）、テトラアルキル—及び（又は）トリアルキルアンモニウムスメクタイト、化学的変性アルミノ珪酸マグネシウム、化学的変性モンモリロナイト、水和珪酸アルミニウム、熱分解法シリカ、ポリカルボキシビニル、ナトリウムカルボキシメチルセルロース又はエチレングリコールモノステアレート。

本発明に従う組成物は、一般に、10～99重量%の上記のような少なくとも1種のビヒクルを含む。

本発明に従う組成物は、好ましくは、親水性／親油性バランス（HLB）の値に応じて、水中油滴型又は油中水滴型エマルジョンを形成するように油性成分が乳化剤と共に存在するエマルジョンの形態で提供される。

従って、本発明に従う組成物は、1種以上の油性成分又は油性を有する成分を含むことができる。

これは、植物油又は鉱油、例えば上記の緩和剤のリストに示したものに関する。また、ポリジメチルシロキサンのような揮発性又は不揮発性のシリコンオイルを使用することも可能である。

これらの油性成分は、組成物の容積の90%まで、好ましくは10～80%を占めることができる。

また、本発明に従う組成物は、1種以上の乳化剤を含むことができる。これらの乳化剤の種類に応じて、組成物は水中油滴型又は油中水滴型エマルジョンの形態で提供される。

油中水滴型のエマルジョンを製造するためには、選定された乳化剤は、1～6の平均HLBを占めさなければならない。水中油滴型のエマルジョンを製造するためには、選定された乳化剤は、6よりも大きい平均HLBを占めさなければならない。本発明に従う組成物中のこれら乳化剤の量は、1～50重量%、好ましくは2～20重量%の間にあり得る。

また、これらの化粧品組成物は、それらの緩和性又は保湿性のために使用され

た各種の化合物を分散させ、乳化させ、溶解させ又は安定化させるように働く界面活性剤を含むことができる。これらの界面活性剤は、製剤の0.05重量%～50重量%の間の濃度でこれらの組成物に使用される。しかして、陰イオン性、

非イオン性、陽イオン性、双性イオン性又は両性の界面活性剤或いはこれらの界面活性剤の混合物が見いだされる。例えば、

陰イオン性界面活性剤

・式： $R-CH(SO_3M)-COOR'$ （ここで、Rは $C_8\sim C_{20}$ 、好ましくは $C_{10}\sim C_{16}$ アルキル基を表し、R'は $C_1\sim C_6$ 、好ましくは $C_1\sim C_3$ アルキル基を表し、Mはアルカリ金属陽イオン（ナトリウム、カリウム又はリチウム）、置換若しくは非置換アンモニウム（メチルー、ジメチルー、トリメチルー又はテトラメチルアンモニウム、ジメチルピペリジニウムなど）又はアルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど）の誘導体を表す）のアルキルエステルスルホン酸塩。特に、R基が $C_{14}\sim C_{16}$ であるメチルエステルスルホン酸塩が挙げられる。

・式： $ROSO_3M$ （ここで、Rは $C_{10}\sim C_{24}$ 、好ましくは $C_{12}\sim C_{20}$ 、特に $C_{12}\sim C_{18}$ アルキル又はヒドロキシアルキル基を表し、Mは水素原子又は上記と同じ意味の陽イオンを表す）のアルキル硫酸塩、並びに平均して0.5～6個、好ましくは0.5～3個のEO及び（又は）PO単位を示すそれらのオキシエチレン化（EO）及び（又は）オキシプロピレン化（PO）誘導体。

・式： $RCONHR'OSO_3M$ （ここで、Rは $C_2\sim C_{22}$ 、好ましくは $C_6\sim C_{20}$ アルキル基を表し、R'は $C_2\sim C_3$ アルキル基を表し、Mは水素原子又は上記と同じ意味の陽イオンを表す）のアルキルアミド硫酸塩、並びに平均して0.5～60個のEO及び（又は）PO単位を示すそれらのオキシエチレン化（EO）及び（又は）オキシプロピレン化（PO）誘導体。

・飽和又は不飽和の $C_8\sim C_{24}$ 、好ましくは $C_{14}\sim C_{20}$ 脂肪酸の塩類、 $C_9\sim C_{20}$ アルキルベンゼンスルホン酸塩、第一又は第二 $C_8\sim C_{22}$ アルキルスルホン酸塩、アルキルグリセリンスルホン酸塩、GB-A-1,082,179に記載されたスルホン化ポリカルボン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、N-アシル-N-ア

ルキルタウレート、アルキル燐酸塩、アルキルイセチオン酸塩、アルキルスクシンアミド酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、スルホコハク酸塩のモノエステル又はジエステル、N-アシルサルコシネート、アルキルグリコシドの硫酸塩又はポリエトキシカルボン酸塩（これらの陽イオンはアルカリ金属（ナトリウム、カリ

ウム又はリチウム）、置換又は非置換アンモニウム残基（（メチルー、ジメチルー、トリメチルー又はテトラメチルアンモニウム、ジメチルピペリジニウムなど）又はアルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど）の誘導体である）。

非イオン性界面活性剤

・ポリオキシアルキレン化（ポリオキシエチレン化、ポリオキシプロピレン化又はポリオキシブチレン化）アルキルフェノール（そのアルキル置換基は $C_6 \sim C_{12}$ であり、また5～25個のオキシアルキレン単位を含有する）。例えば、ローム&ハース社製のTriton X-45、Triton X-114、Triton X-100又はTriton X-102が挙げられる。

・グルコサミド又はグルカミド。

・N-アルキルアミンから誘導されるグリセリンアミド（US-A-5, 223, 179及びFR-A-1, 585, 966）。

・ポリオキシアルキレン化 $C_8 \sim C_{12}$ 脂肪族アルコール（1～25個のオキシアルキレン（オキシエチレン又はオキシプロピレン）単位を含有する）。例えば、ユニオンカーバイド社製のTergitol 15-S-9又はTergitol 24-L-6 NMW、シェルケミカル社製のNeodol 45-9、Neodol 23-65、Neodol 45-7又はNeodol 45-4、プロクター&ギャンブル社製のKyroEOBが挙げられる。

・プロピレンオキシドとプロピレングリコールとの縮合から生じる疎水性化合物とエチレンキシドとの縮合から得られる生成物、例えば、BASF社製のPluronic。

・アミンオキシド、例えば（ $C_{10} \sim C_{18}$ アルキル）ジメチルアミンオキシド又は（ $C_8 \sim C_{12}$ アルコキシシ）エチルジヒドロキシエチルアミンオキシド。

- ・US-A-4, 565, 647に記載のアルキルポリグリコシド及びそれらのポリオキシアルキレン化誘導体。
- ・C₈~C₂₀脂肪酸のアミド。
- ・エトキシ化脂肪酸。
- ・エトキシ化アミド、アミン又はアミドアミン。

両性及び双性イオン性界面活性剤

・アルキルトリメチルスルホベタイン、脂肪酸とタンパク質加水分解物との縮合生成物、アルキルアンホプロピオネート又はージプロピオネート、アルキルスルテイン、又はアルキルポリアミンの両性誘導体、例えばローヌプーラン社製のAmphionic XL、又はベロールノーベル社製のAmpholac 7T/X及びAmpholac 7C/Xが、その他の界面活性剤、主として陰イオン性界面活性剤に起因する刺激を減少させるために使用される。

また、下記のリスト上のいくつかから選択される乳化剤を使用することもできる。

<u>乳化剤の化学名</u>	<u>商品名</u>	<u>HLB</u>
ソルビタントリオレエート	Arlacel 85	1.8
ソルビタントリステアレート	Span 65	2.1
グリセリンモノオレエート	Aldo MD	2.7
グリセリンモノステアレート	Atmul 84S	2.8
グリセリンモノラウレート	Aldo MC	3.3
ソルビタンセスキオレエート	Arlace 183	3.7
ソルビタンモノオレエート	Arlace 180	4.3
ソルビタンモノステアレート	Arlace 160	4.7
ポリオキシエチレン	Brij 72	4.9
ステアリルエーテル		
蜜蝋のポリオキシエチレン	G-1702	5
ソルビット誘導体		
ポリグリセリル-3	Plurol	6
ジイソステアレート	Diisostearic	
PEG200ジラウレート	Emerest 2622	6.3
ソルビタンモノパルミテート	Arlace 140	6.7
PEG200モノステアレート	Tegester	8.5
	PEG200MS	
ソルビタンモノラウレート	Arlacel 200	8.6

PEG400ジオレエート	Tegester	8.8
	PEG400-DO	
ポリオキシエチレン(5) モノステアレート	Ethofat 60-16	9.0
ポリオキシエチレン(4) ソルビタンモノステアレート	Tween 61	9.6
ポリオキシエチレン(4) ラウリルエーテル	Brij 30	9.7
ポリオキシエチレン(5) ソルビタンモノオレエート	Tween 81	10.0
PEG300モノオレエート	Neutronyx 834	10.4
ポリオキシエチレン(20) ソルビタントリスステアレート	Tween 65	10.5
ポリオキシエチレン(20) ソルビタントリオレエート	Tween 85	11.0
ポリオキシエチレン モノステアレート	Myrij 45	11.1
PEG400モノオレエート	Emerest 2646	11.7
PEG400モノステアレート	Tegester	11.9
	PEG400	
ポリオキシエチレン(10) モノステアレート	Ethofat 0/20	12.2
ポリオキシエチレン(10) ステアリルエーテル	Brij 76	12.4
ポリオキシエチレン(10) セチルエーテル	Brij 56	12.9
ポリオキシエチレン(4) ソルビタンモノラウレート	Tween 21	13.3
PEG600モノオレエート	Emerest 2660	13.7

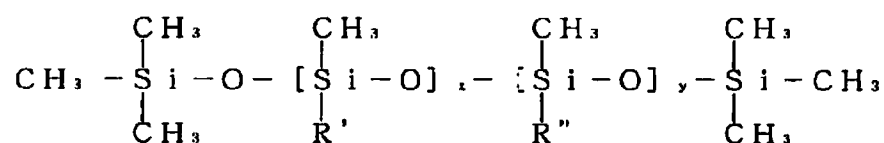
PEG1000ジラウレート	Kessco	13.9
ラノリンのポリオキシエチレン ソルビット誘導体	G-1441	14.0
ポリオキシエチレン(12) ラウリルエーテル	Ethosperser LA-12	14.4
PEG1500ジオレエート	Pegosperser 1500	14.6
ポリオキシエチレン(14) ラウレート	Arosurf HFL-714	14.8
ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノステアレート	Tween	14.9
ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノオレエート	Tween 80	15.0
ポリオキシエチレン(20) ステアリルエーテル	Brij 78	15.3
ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノパルミテート	Tween 40	15.6
ポリオキシエチレン(20) セチルエーテル	Brij 58	15.7
ポリオキシエチレン(25) プロピレン	Monostearate G-2162	16.0
ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノラウレート	Tween 20	16.7
ポリオキシエチレン(23) ラウリルエーテル	Brij 35	16.9
ポリオキシエチレン(50) モノステアレート	Myrj 53	17.9
PEG4000モノステアレート	Pegosperser 4000MS	18.7

また、本発明に従う組成物は、80容量%まで、好ましくは5～80%の範囲

であり得る含有量で水を含むことができる。

さらに、本発明に従う組成物は、上記したものの代わりに使用される乳化剤であり得る高分子量シリコン界面活性剤を含むことができる。

この活性剤は、10,000～50,000の分子量を有するポリオキシエチレン及び（又は）ポリオキシプロピレン鎖を持ち且つ次の構造：



（ここで、

R' 及び R'' 基は H、C₁～C₁₈アルキル及び [CH₂CH₂O]_a [CH₂CH(C₂H₅)O]_b H から選択され、R' 及び R'' 基の一方はラウリルであってよく、他方は 1000～5000 の分子量を有し、

a は 9～115、好ましくは 10～114 であり、

b は 0～50、好ましくは 0～49 であり、

x は 113～673、好ましくは 388～402 であり、

y は 25～0.25、好ましくは 15～0.75 である）

を持つ高分子量ジメチルポリシロキサンであってよい。

ジメチルポリシロキサンは、揮発性シロキサン中の分散体として使用でき、この分散体は 1～20 容量% のジメチルポリシロキサンを含むものである。

ジメチルポリシロキサンは、シクロメチコン及びジメチコン、例えばダウコーニング社製の DC 3225C、又はラウリルメチコンコポリオール、例えばダウコーニング社製の DC Q2-5200 から選択することができる。

また、これは、ローヌプーラン社製の Mirasil DMC O 又は Th. ゴールドシュミット社製のセチルジメチコンコポリオール Abil AM90 に関する。

本発明に従う組成物は、このような界面活性剤を 25 重量% まで含むことができる。

また、本発明に従う組成物は、有機の日光遮断剤（サンスクリーン）、例えば

下記のリストに記載のものを含むことができる。

<u>CTFM名</u>	<u>商品名</u>	<u>販売者</u>
3-ベンゾフェノン	Uvinul M-40	BASF
4-ベンゾフェノン	Uvinul MS-40	BASF
8-ベンゾフェノン	Spectra-Sorb UV-24	アメリカン シアナミド
グリセリルPABA	Nipa GMPA	ニパ社
オクトクリレン	Uninul N-539 SG	BASF
オクチルジメチル PABA	Escalol 507	ISP
メトキシ桂皮酸オクチル	Parsol MCX	ギボラン/ ロウ
サリチル酸オクチル	Uvinul O-18	BASF
PABA	No. 102	メルク
2-フェニルベンゾ イミダゾール-5-スルホン酸	Eusolex 232	メルク
2-(4-メチル ベンジリデン)樟脳	Eusolex 6300	EM Ind
4-イソプロピルジ ベンゾイルメタン	Eusolex 8020	EM Ind
ブチルメトキシジ ベンゾイルメタン	Parsol 1789	ギボラン/ ロウ
エトクリレン	Uvinul N-35	BASF

また、日光遮断剤として、ヨーロッパ指針No. 46/768/EEC及びその付録で認定されたどんな化合物も使用することが可能である。

また、本発明に従う組成物は、無機の日光遮断材、例えば、1~300nmの平均粒度を持つ粒子状の酸化亜鉛、1~300nmの平均粒度を持つ粒子状の酸化鉄及び1~100nmの平均粒度を持つ粒子状のシリカを含むことができる。

また、組成物は、下記の添加剤を含むことができる。

- ・保存剤、例えばp-ヒドロキシ安息高酸エステル、
- ・酸化防止剤、例えばブチルヒドロキシトルエン、
- ・保湿剤、例えばグリセリン、ソルビット、フタル酸ジブチル、ゼラチン又はPEGs、例えばPEGs 200~600、
- ・緩衝剤溶液、例えば乳酸と水酸化ナトリウム又はトリエタノールアミンとの混合物、
- ・ワックス、例えば蜜蠟又はパラフィンワックス、
- ・植物エキス、
- ・保存剤、例えばp-ヒドロキシ安息香酸のメチル、エチル、プロピル及びブチルエステル、安息香酸ナトリウム、ゲルマベン（商品名）、又は細菌若しくはかび類の増殖を防止し且つ化粧品組成物に慣用されている任意の化学剤。

これらの添加剤は、一般に本発明の組成物に0.01~3重量%のレベルで導入される。これらの物質の量は、一般に、化粧品組成物中の細菌、かび類又は酵母の増殖を防止するために調節される。これらの化学剤の代替物として、ときには水の活性を調整し且つ浸透圧を大きく増大させる物質、例えば炭水化物又は塩類を使用することも可能である。

本発明の主題を構成する化粧品組成物は、定着性樹脂を含むことができる。これらの定着性樹脂は、一般に0.01~10%、好ましくは0.5~5%の濃度で存在する。本発明の主題を構成する化粧品組成物の定着性樹脂成分は、好ましくは、下記の樹脂：アクリル酸エステル／アクリルアミド共重合体、ポリ（ビニルメチルエーテル）／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／クロトン酸共重合体、オクチルアクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸ブチルアミノエチル共重合体、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルピロリドンとメタクリル酸メチルとの共重合体、ポリビニルピロリドンと酢酸ビニル（VA）との共重合体、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（ビニルアルコール）とクロトン酸との共重合体、ポリ（ビニルアルコール）と無水マレイン酸との共重合体、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルグアーガム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン／メタクリル酸エチル／メタクリル酸三元共重合体、ポリ（メチルビニルエーテル－マレイン酸）のモノメチルエー

テル、ポリ（エチレングリコールテレフタレート）／ポリ（エチレングリコール）共重合体、ポリ（エチレングリコールテレフタレート）／ポリ（エチレングリコール）／ポリ（スルホイソフタル酸ナトリウム）共重合体、及びこれらの混合物から選択される。また、定着性樹脂は、特許W095／06079に記載のようなグラフト化され官能化されたポリオルガノシロキサン単位からなることができる。

定着性樹脂は、好ましくは、下記のタイプ：ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルピロリドンとメタクリル酸メチルとの共重合体、ポリビニルピロリドンと酢酸ビニル（VA）との共重合体、ポリ（エチレングリコールテレフタレート）／ポリ（エチレングリコール）共重合体、ポリ（エチレングリコールテレフタレート）／ポリ（エチレングリコール）／ポリ（スルホイソフタル酸ナトリウム）共重合体、及びこれらの混合物である。

これらの定着性樹脂は、好ましくは、選定されたビヒクルに分散又は溶解される。

また、本発明の主題を構成する化粧品組成物は、保護機能を働かせる重合体誘導体を含むことができる。

これらの重合体誘導体は、0.01～10重量％程度、好ましくは0.1～5重量％、さらには0.2～3重量％程度の量で存在でき、例えば下記の誘導体が挙げられる。

- ・セルロース誘導体、例えばセルロースヒドロキシエーテル、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース又はヒドロキシブチルメチルセルロース、
- ・ポリアルキレン主鎖にグラフト化されたポリ（ビニルエステル）、例えばポリオキシエチレン主鎖にグラフト化されたポリ（酢酸ビニル）（EP-A-219,048）、
- ・ポリ（ビニルアルコール）、
- ・エチレンテレフタレート及び（又は）プロピレンテレフタレート単位とポリオキシエチレンテレフタレート単位を主体とし、エチレンテレフタレート及び（又は）プロピレンテレフタレート（単位数）／ポリオキシエチレンテレフタレート

(単位数) モル比が1/10~10/1、好ましくは1/1~9/1であり、ポリオキシエチレンテレフタレートが300~5000程度、好ましくは600~5000程度の分子量を有するポリオキシエチレン単位を示すポリエステル共重合体(US-A-3, 959, 230、US-A-3, 893, 929、US-A-4, 116, 896、US-A-4, 702, 857及びUS-A-4, 770, 666)、

・エトキシ化アリアルアルコール、テレフタル酸ジメチル及び1,2-プロピレンジオールから誘導され、1~4個のスルホ基を示すスルホン化ポリエステルオリゴマー(US-A-4, 968, 451)、

・プロピレンテレフタレート及びポリオキシエチレンテレフタレート単位を主体とし、エチル又はメチル単位を末端基とするポリエステル共重合体(US-A-4, 711, 730)、或いはアルキルポリエトキシ基(US-A-4, 702, 857)又は陰イオン性スルホポリエトキシ基(US-A-4, 721, 580)又は陰イオン性スルホアロイル基(US-A-4, 877, 896)を末端基とするポリエステルオリゴマー、

・アジピン酸及び(又は)テレフタル酸及び(又は)スルホイソフタル酸と300未満の分子量を持つジオールとから得られた300~4000の数平均分子量を持つポリエステルと、600~4000の分子量を持つポリ(エチレングリコール)とジイソシアネートとから得られた末端イソシアネート基を含有するプレポリマーとの反応により得られたポリエステルポリウレタン、

・エトキシ化モノアミン又はポリアミン又はエトキシ化アミンの重合体(US-A-4, 597, 898及びEP-A-11, 984)、

・イソフタル酸、スルホこはく酸ジメチル及びジエチレングリコールの縮合によって得られるスルホン化ポリエステルオリゴマー(FR-A-2, 236, 926)。

本発明の主題をなす化粧品組成物は、また可塑剤を使用することによって改善することができる。可塑剤は、処方物の0.1~20%、好ましくは1~15%を占めることができる。特に有用な可塑剤としては、アジピン酸エステル、フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、アゼライン酸エステル、ステアリン酸エ

ステル、シリコンコポリオール、グリコール、ひまし油又はそれらの混合物が挙げられる。

また、これらの組成物に、金属イオン封鎖剤、特にカルシウムイオン封鎖剤、例えばくえん酸イオン、或いは化粧品工業との関係で使用される保湿剤、例えばシリコン若しくはオイル又は脂肪物質（鉱油、トリグリセリド、シリコンなど）を有利に添加することが可能である。

また、水溶性又は水分散性重合体、例えばコラーゲン又は動物若しくは植物タンパク質のある種の非アレルギー性誘導体（例えば小麦タンパク加水分解物）、天然ヒドロコロイド（グアーガム、イナゴマメガム、タラガムなど）又はキサントガムのような発酵法により得られるヒドロコロイド、これらのポリ炭水化物の誘導体、例えば変性セルロース（例えばヒドロキシエチルセルロース又はカルボキシメチルセルロース）、或いはグアー又はイナゴマメガム誘導体、例えばそれらの陽イオン性誘導体又は非イオン性誘導体（例えばヒドロキシプロピルグアー）又は陰イオン性誘導体（例えばカルボキシグアー及びカルボキシメチルヒドロキシプロピルグアー）を添加することが可能である。

無機の粉末又は粒子、例えば炭酸カルシウム、粉末状若しくはコロイド状の無機酸化物（ μm 以下又はその程度、ときには数十 nm の粒度の粒子）、例えばシリカ、制汗剤として一般に使用されるアルミニウム塩、カオリン、タルク、クレー、これらの誘導体などがこれらの化合物と併用して添加することができる。

さらに、1種以上の香料、着色剤（その中でも、化粧品指針として既知の1976年7月27日のヨーロッパ指針No. 46/768/EECの付録IV（化粧品に使用するのが許容された着色剤のリスト）に記載の物質が挙げられる）及び（又は）不透明剤、例えば顔料が、消費者による組成物の使用中に魅力を増大させるためにこれらの成分に一般に添加することができる。

最後に、本発明の組成物は、処方物の成分の総量を100%にするために、増粘性又はゲル化性重合体、例えば架橋ポリアクリル酸エステル（Carbopol、グッドリッチ社製）、セルロース誘導体、例えばヒドロキシプロピルセルロース又はカルボキシメチルセルロース、グアーガム及びその誘導体、イナゴマメガム、タラガム又はカシヤガム、キサントガム、アルギン酸塩、カラジーナ

ン、又はキチン誘導体、例えば単独で若しくは組み合わせて使用されるキトサン、又は一般に特許WO92/16187に記載のような重合体主鎖に共有結合した疎水性基により変性された水溶性重合体の形の上記の全ての化合物、及び（又は）水を添加することもできる。

また、本発明の主題をなす化粧品組成物は、カルシウム及びマグネシウム硬度を調節するために重合体分散剤を0.1～7重量%程度の量で含有することができる。このような分散剤には、例えば、

- ・アクリル酸、マレイン酸若しくは無水物、フマル酸、イタコン酸、アコニチン酸、メサコン酸、シトラコン酸又はメチレンマロン酸のようなエチレン性不飽和カルボン酸の重合又は共重合により得られる2000～100,000程度の分子量を持つポリカルボン酸の水溶性塩、特に200～10,000程度の分子量を持つポリアクリレート（US-A-3,308,067）又は5000～75,000程度の分子量を持つアクリル酸と無水マレイン酸との共重合体（EP-A-66,915）、
- ・1000～50,000程度の分子量を持つポリ（エチレングリコール）がある。

下記の実施例は本発明を例示するものであるが、その範囲を何ら制限するものではない。

実施例

例1：シリカによる処理を使用する本発明に従う粒子の分散体の製造

出発物質の粒子の製造

1300gのオキシ塩化チタン溶液（1.73モル/kg）に下記の物質を続けて添加する。

- ・121gの36%塩酸、
- ・15.14gのくえん酸、
- ・1562gの純水、
- ・5～6nmの粒度を示す10.30g（3.6%/TiO₂）のアナターゼ種結晶。

混合物を沸点にもたらし、そこで3時間保持する。

次いで溶液をろ過し、得られた粒子を塩化物が完全に除去されるまで水洗する。次いで粒子をpH 9（水酸化ナトリウムの添加により制御する）で再分散して20重量%の固形分とする。

粒子の大きさはTEMにより測定して60 nmであった。X線回折は、粒子がもっぱらアナターゼ型の二酸化チタンからなることを示した。

相対密度は2.52 ($V_i = 0.14 \text{ cc/g}$)であった。

比表面積は、150℃の脱ガス温度で乾燥した分散体の粒子についてBET法により測定して300 m^2/g であった。

シリカによる粒子の処理

750 gの上記の分散体を750 gの脱イオン水に攪拌しながら導入する。

得れた混合物を反応器に移し、温度を90℃に上昇させる。水酸化ナトリウムの添加によりpHを9に調節する。

30 g当量の SiO_2 を含有する珪酸ナトリウム溶液（335 g/lの SiO_2 を含有する溶液）と80 g/lの硫酸溶液を同時に連続的に導入する。珪酸アルカリ金属溶液の流量は2 ml/分に設定し、pHは硫酸の添加により9に調節する。

反応体を導入した後、温度を90℃に2時間保持する。

冷却した後、分散体を遠心分離する。得られたケーキを3回水洗し、次いでpH 8.5で40重量%の固形分に再分散する。

得られた粒子の性質

粒子の粒度はTEMにより測定して60 nmであった。

比表面積は、150℃の温度で4時間真空乾燥した分散体の粒子についてBET法により測定して140 m^2/g であった。

SiO_2 の量は、X線蛍光法により測定して、二酸化チタンに関して19重量%であった。

相対密度は2.2であった。

粘度は750 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であった。

分散指数は0.45であった。個の分散指数は特に安定であった。1か月後に、分散指数の測定値は0.45のままであった。

例2：シリカと水酸化アルミニウムによる処理を使用する本発明に従う粒子の分散体の製造

出発物質の粒子は例1に記載したものと同一である。

シリカと酸化、水酸化又はオキシ水酸化アルミニウムによる粒子の処理

750 g の出発物質の分散体を攪拌機付きの反応器に導入する。次いで750 g の純水を添加し、温度を90℃に上昇させる。分散体のpHを水酸化ナトリウムの添加により9に調節する。

まず、22.5 g 当量の SiO_2 を含有する珪酸ナトリウム溶液（335 g/l の SiO_2 を含有する溶液）と80 g/l の硫酸溶液を、pHが9に保持されるような量で、同時に連続的に導入する。珪酸ナトリウム溶液の流量は2 ml/分に設定する。次いで90℃で1時間の熟成期間を認める。

次いで、7.5 g 当量の Al_2O_3 を含有するアルミン酸ナトリウム水溶液（240 g/l の Al_2O_3 を含有する溶液）をpH9及び90℃で連続的に導入する。アルミン酸ナトリウム溶液の流量は2 ml/分に設定し、pHは6 N硫酸水溶液の同時添加により9に調節する。

反応体が導入された後、90℃で2時間の熟成期間が認められ、次いで分散体を冷却する。

得られた分散体を遠心分離する。得られたケーキを3回水洗し、次いで再分散させる。

分散体のpHを H_2SO_4 の添加により7.5に調節するが、これは30重量%の固形分を示した。

得られた粒子の性質

粒子の粒度はTEMにより測定して60 nmであった。

比表面積は、150℃の温度で真空乾燥した分散体の粒子についてBET法により測定して135 m²/gであった。

SiO_2 の量は、X線蛍光法により測定して、14.9重量%であり、 Al_2O_3 の量は5%であった。

粘度は750 mPa·sであった。

相対密度は2.15であった。

分散指数は0.45であった。個の分散指数は特に安定であった。1か月後に、分散指数の測定値は0.45のままであった。

例3：pHの関数としての例2の分散体の安定性

例2の分散体のpHを硫酸又は水酸化ナトリウムの添加により変化させる。それぞれのpHと関連させた分散指数を下記の表に要約する。

pH	分散指数
5.5	0.43
6.5	0.35
7.5 (例2)	0.45
8	0.31
10	0.31

これから、5.5から10まで変わるpHについては分散指数はずっと0.45以下に留まることが観察された。

例4：紫外線防止性化粧品調合物

例3の二酸化チタン分散体から、下記の処方に従って、本発明に従う紫外線防止性化粧品組成物を調製した。

<u>CTFA</u>	<u>成分</u>	<u>重量%</u>
シクロメチコン及びジフェニル ジメチコン	Mirasil C-DPDM	4
カプリル酸／カプリン酸 トリグリセリド	Miglyol 812N	4
バルミチン酸オクチル	Krodamol OP	4
鉱油	Marcosil 84	5
PVP／エイコセン共重合体	Antaron V220	3
ビタミンEアセテート		0.3
ステアリン酸グリセリル		

プロピレングリコールステアレート		
イソステアリン酸グリセリル	Hydrolactol	10
	70	
プロピレングリコールイソステアレート		
オレス-25		
セテス-25		
燐酸セチルカリウム	Amphisol K	2
ポリソルベート20	Tween 20	1
保存剤	Germaben II	0.2
アラントイン		0.2
キサンタンガム	Rhodicare D	0.2
分散体、例2		15.6
		(TiO ₂ として5%)
乳酸	pH=6.5とするに要する量	
脱イオン水	100%とするに要する量	

組成物の光安定性の測定

試験すべき化粧品組成物を石英セルによってヘラエウス日光試験装置に導入し、30℃の温度Tで1時間にわたり500W/m²のエネルギーに付す。

光安定性は処方物の着色を目視観察によりモニターする。目視では青やけは観察されなかった。

インビトロでのSPF（日光防護係数）数の測定

この数は、“Cosmetics & Toiletries” Vol. 107, No. 10, p. 119に記載された方法に従ってSPF290検眼装置を使用して測定した。

SPF数は、2mg/cm²の適用で20±2であった。

処方物中の二酸化チタン粒子の分散指数の測定

分散指数は0.45であった。即ち、処方前の二酸化チタン粒子の分散指数と同等であった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International Application No.
IPC 6 C09D17/00 C09C1/36 C01G23/053		PC/FR 97/08266
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 C09D C09C C01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 8310 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-23326K XP002017278 & JP 58 013 668 A (HORUBEIN KOGYO) , 26 January 1983 see abstract ---	1.4,16
P,X	EP 0 748 624 A (L'ORÉAL) 18 December 1996 see page 5, line 25-35; claims 1,6-8,23,29-31 --- -/--	1.3,15, 17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) of which it cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
17 June 1997		02.07.1997
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5814 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 345-2060, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van Bellingen, 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int'l Application No
 PCT/FR 97/00266

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 335 773 A (RHÔNE-POULENC) 4 October 1989 see column 1, line 60 - column 2, line 2 see column 2, line 47 - column 3, line 7; claims 1-5,14; examples 1-4 ---	1,11-14
A	EP 0 351 270 A (RHÔNE-POULENC CHIMIE) 17 January 1990 see page 3, line 34-6; claim 1; examples 1,2,4,5 ---	1,11-14
A	US 4 923 682 A (G.L. ROBERTS ET AL.) 8 May 1990 see column 3, line 22-28; claim 1 ---	1,11-14
A	DATABASE WPI Week 8414 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-084520 XP002017279 & JP 59 033 364 A (SANYO SHIKISO) , 23 February 1984 see abstract ---	12
A	DATABASE WPI Week 9412 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-098009 XP002017280 & JP 06 049 388 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) . 22 February 1994 see abstract ---	12
A	EP 0 393 857 A (TIOXIDE GROUP PLC) 24 October 1990 see claims 3,5,12 ---	1-3,16
A	EP 0 401 045 A (TAYCA CORPORATION) 5 December 1990 see claims 1,16 ---	1,16
A	DATABASE WPI Week 9403 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-022607 XP002033214 & JP 05 330 825 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) . 14 December 1993 see abstract -----	1-3,17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PL (/FR 97/00266

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 748624 A	18-12-96	FR 2735363 A JP 9002929 A	20-12-96 07-01-97
EP 335773 A	04-10-89	AT 110699 T AU 3224989 A CN 1038073 A DE 68917766 D DE 68917766 T ES 2063151 T JP 2022127 A JP 7005311 B PT 90151 B US 5149519 A	15-09-94 05-10-89 20-12-89 06-10-94 22-12-94 01-01-95 25-01-90 25-01-95 29-07-94 22-09-92
EP 351270 A	17-01-90	FR 2633605 A AT 116270 T CN 1039003 A DE 68920217 D DE 68920217 T ES 2065405 T JP 8157217 A JP 2055221 A JP 7110768 B SU 1806091 A US 5045301 A US 5100858 A	05-01-90 15-01-95 24-01-90 09-02-95 24-05-95 16-02-95 18-06-96 23-02-90 29-11-95 30-03-93 03-09-91 31-03-92
US 4923682 A	08-05-90	NONE	
EP 393857 A	24-10-90	AU 625765 B AU 5296490 A CA 2013224 A JP 2296726 A	16-07-92 25-10-90 20-10-90 07-12-90
EP 401045 A	05-12-90	DE 69016099 D DE 69016099 T JP 2585128 B JP 3088877 A US 5137575 A	02-03-95 14-09-95 26-02-97 15-04-91 11-08-92

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN

(72)発明者 ウィルマン, クローディ
フランス国 エフ75008 パリ, リュ
ドリスボヌ, 26